

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-073959

(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl.

G03G 9/087  
G03G 9/08

(21)Application number : 08-246917

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 30.08.1996

(72)Inventor : FUJIMOTO MASAMI  
KONUMA TSUTOMU  
SHINBA MICHIYOSHI  
FUJIKAWA HIROYUKI  
TANIGAWA HIROHIDE

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To extend the temperature range causing no offset phenomenon by containing a thermoplastic elastomer, and also containing a component having a specified molecular weight or less by the molecular weight distribution measured by GPC of THF soluble content of toner in a specified value or more.

SOLUTION: This electrostatic image developing toner contains at least a binder resin, a coloring agent, and a thermoplastic elastomer, and it also contains 25% or more of a component having a molecular weight of 10,000 or less in the molecular weight distribution measured by GPC of THF soluble content. The content of the thermoplastic elastomer is preferably 0.1-30 parts by mass to 100 parts by mass of the binder resin, and more preferably 0.1-10 parts by mass. Namely, this toner has the specified particle size distribution and contains the thermoplastic elastomer, whereby bristleness is improved, and the non-generating range of fixing offset can be extended.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.02.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPPI are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] The toner for electrostatic-charge image development characterized by containing binding resin, a coloring agent, and thermoplastic elastomer at least, and containing a with a molecular weight of 10,000 or less component 25% or more in the molecular weight distribution measured by GPC of THF extractives.

[Claim 2] The toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 characterized by the above-mentioned thermoplastic elastomer containing at least one elastomer chosen from a fluorinated elastomer, a silicone system elastomer, an urethane system elastomer, a nitril butadiene system elastomer, a polyester system elastomer, and a polyamide system elastomer.

[Claim 3] the above-mentioned thermoplastic elastomer -- the binding resin 100 mass section -- receiving -- \*\*\*\* for 0.1 - 30 mass sections -- the toner for electrostatic-charge image development according to claim 1 or 2 characterized by things.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner for electrostatic-charge image development used for a xerography, an electrostatic recording method, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the toner which includes a grinding process in a toner production process, in order to acquire desired toner particle size distribution, pulverizing and a classification process are important.

[0003] In this case, if productivity is taken into consideration, it is necessary to obtain a pulverizing object in a pulverizing process that there is no futility as possible. For example, if a fines component increases by overgrinding, decline in classification yield will be caused and it will have a direct bad influence on productivity. Therefore, it becomes an important problem to desired toner particle size distribution how it can pulverize the neither more nor less.

[0004] Although many manufacturing installations and the grinding methods have been suggested from the former to this problem, since the pulverizing property of a toner changes a lot, it has still left the problem for pulverizing the neither more nor less with a difference and content of many raw materials, such as binding resin used, and a wax combined and used or the magnetic substance.

[0005] Moreover, when development was repeated over a long period of time using the conventional toner, the welding to many members etc. was caused further and electrification inhibition and causing remarkable degradation of electrophotographic properties also had the toner of the shape of a particle which churning in the brittleness which a toner has, therefore a development counter broke gradually, and the toner produced as a result by it.

[0006] A transfer paper etc. needs to be fixed to the toner image which is developed with the conventional toner and obtained on the other hand, and the heating establishing method is widely adopted as the establishing method. Among those, since the establishing method especially by the heating roller fixing assembly is a method of establishing a contact mold, its thermal efficiency is high, and when a toner image can be certainly fixed comparatively also according to a low-temperature heat source and the paper jam of a transfer paper occurs, the risk of ignition is desirable [ the method ] at very few points.

[0007] Thus, in fixing a toner image by contacting a heating object to a transfer paper like a heating roller, there is a possibility that the offset phenomenon which some toners adhere to a heating object and soils a consecutive image part may occur. The viscoelasticity of the toner fused with heating is not suitable for this offset phenomenon, and it is the phenomenon generated when too little [ excessive or ]. Therefore, the temperature requirement which an offset phenomenon does not generate is influenced by the class of binding resin which is one of the principal components of a toner and the class of component, and the content.

[0008] Although the temperature requirement which an offset phenomenon does not generate according to this approach although the approach of introducing a low molecular weight constituent into binding resin is suggested as a conventional technique to this problem was expandable, it gets impudent [ in the brittleness of a toner ] in coincidence consequently, and the overgrinding in a pulverizing process was caused, and the problem of making easy destruction by churning in a development counter was included.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the toner for electrostatic-charge image development which solved the above-mentioned trouble.

[0010] That is, when development is repeated over a long period of time, it suppresses generating of a particle-like toner in a development counter, and is to offer the toner for electrostatic-charge image development which can maintain good electrophotographic properties at the same time the purpose of this invention prevents the overgrinding of the toner in a pulverizing process, and also prevents destruction of the toner by churning in a development counter further, consequently raises toner productivity by improving the brittleness which a toner has.

[0011] Furthermore, the purpose of this invention is to offer the toner for electrostatic-charge image development which can make large the temperature requirement which an offset phenomenon does not generate, when fixing to a transfer paper the toner image formed of development by the usual heating roller fixing assembly.

[0012]

[Means for Solving the Problem] The toner for electrostatic-charge image development of this invention is characterized by containing binding resin, a coloring agent, and thermoplastic elastomer at least, and containing a with a molecular weight of 10,000 or less component 25% or more in the molecular weight distribution measured by GPC of THF extractives.

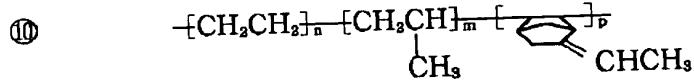
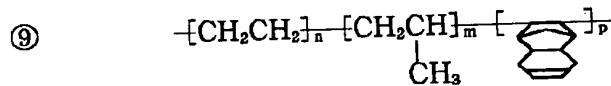
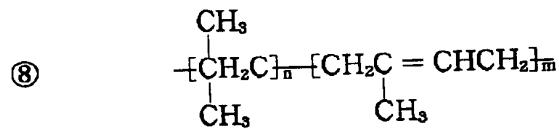
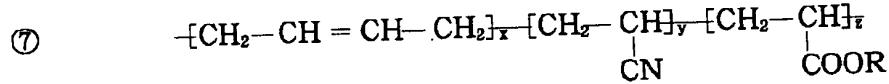
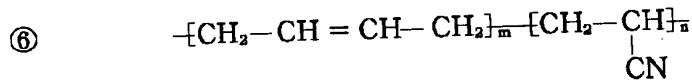
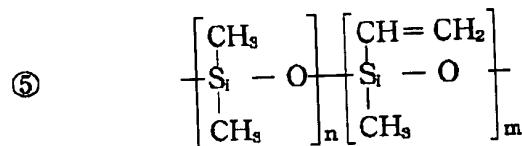
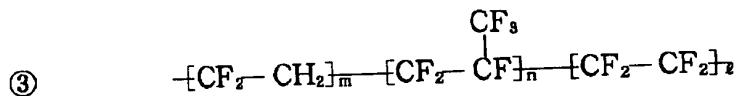
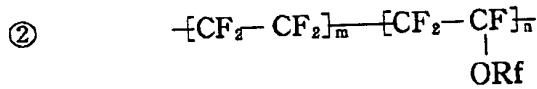
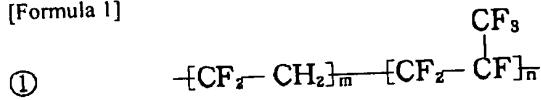
[0013]

[Embodiment of the Invention] This invention improves the brittleness of a toner by taking the above-mentioned configuration, and the overgrinding in a pulverizing process can be controlled, and when fixing to a transfer paper further the toner image formed of development by the usual heating roller fixing assembly, it can make large the temperature requirement which an offset phenomenon does not generate, while considering as the toner excellent in shock resistance.

[0014] As thermoplastic elastomer used for the toner of this invention, a polybutadiene system elastomer, a fluorinated elastomer, a silicone system elastomer, an urethane system elastomer, an isoprene system elastomer, a nitril butadiene system elastomer, a chloroprene system elastomer, a polyester system elastomer, and a polyamide system elastomer are used, and a fluorinated elastomer, a silicone system elastomer, an urethane system elastomer, a nitril butadiene system elastomer, a polyester system elastomer, and a polyamide system elastomer are desirable also especially in it.

[0015] Moreover, in this invention, the elastomer which makes basic structure structure expressed with the following structure expression is also used. In addition, n, m, and l in a structure expression are the positive integer of arbitration. Rf shows the alkyl group which has at least one or more fluorine atoms.

[0016]  
[Formula 1]



[0017] In this invention, by the overgrinding of the toner in a toner pulverizing process being prevented by addition of said thermoplastic elastomer, and preventing destruction of the toner by churning in a development counter further, toner productivity improves, when development is repeated over a long period of time to coincidence, it also sets, and generating of the toner of the shape of a particle in a development counter is suppressed, and good electrophotographic properties are maintained. By addition of this thermoplastic elastomer, this is considered to be because for the elasticity and the toughness of a toner particle to increase.

[0018] Moreover, while the toner of this invention contains said thermoplastic elastomer, it can make large the temperature requirement which an offset phenomenon does not generate in the molecular weight distribution measured by GPC of the THF extractives of this toner when fixing to a transfer paper the toner image formed of development by containing a with a molecular weight of 10,000 or less component 25% or more by the usual heating roller fixing assembly. This is considered to be because for the melt viscosity of a toner to fall at the time of fixing and it to have elasticity with it in coincidence by taking the above-mentioned

[0019] the content of the thermoplastic elastomer used for the toner of this invention -- the binding resin 100 mass section 0.1 - 30 mass section -- desirable -- further -- desirable -- 0.1 - 20 mass section -- it is 0.1 - 10 mass section desirably.

[0020] When there are more contents of this thermoplastic elastomer than 30 mass sections, it is not desirable in order for the toughness of a toner particle to become excessive, and for huge crushing energy to be needed in toner grinding and a pulverizing process and to cause the fall of productivity.

[0021] Moreover, when 10,000 or less component is less than 25% in the molecular weight distribution by GPC of the THF extractives of this toner, it is not desirable, in order that the melt viscosity of a toner may not fall enough but may cause fixable degradation.

[0022] The following binding resin can be used as binding resin used for the toner of this invention.

[0023] For example, polystyrene, Polly p-KURORU styrene, the styrene like polyvinyl toluene, and the single polymer of the substitution product; A styrene-p-KURORU styrene copolymer, A styrene-vinyltoluene copolymer, a styrene-vinyl naphthalene copolymer, A styrene-acrylic ester copolymer, a styrene-methacrylic ester copolymer, A styrene-alpha-Krol methyl-methacrylate copolymer, a styrene acrylonitrile copolymer, A styrene-vinyl methyl ether copolymer, a styrene-vinyl ethyl ether copolymer, A copolymer like a styrene-vinyl methyl ketone copolymer, a styrene-butadiene copolymer, Further A styrene-isoprene copolymer, the styrene system styrene-vinyl methyl ketone copolymer, Acrylic resin, methacrylic resin, Pori acetic-acid vinyl, silicone resin, polyester resin, polyurethane resin, polyamide resin, furan resin, an epoxy resin, xylene resin, a polyvinyl butyral, terpene resin, curnarone indene resin, and petroleum system resin can be used. As desirable binding resin, a styrene system copolymer or polyester resin is mentioned.

[0024] As a comonomer to the styrene monomer of a styrene system copolymer For example, an acrylic acid, a methyl acrylate, an ethyl acrylate, butyl acrylate, Acrylic-acid dodecyl, acrylic-acid octyl, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic-acid phenyl, a methacrylic acid, a methyl methacrylate, ethyl methacrylate, The monocarboxylic acid which has a double bond like methacrylic-acid butyl, methacrylic-acid octyl, acrylonitrile, a methacrylonitrile, and acrylamide, or its substitution product; for example The dicarboxylic acid which has a double bond like a maleic acid, maleic-acid butyl, maleic-acid methyl, and maleic-acid dimethyl, and substitution product;; for example, a vinyl chloride, Vinyl ester; for example, ethylene, like vinyl acetate and benzoic-acid vinyl, Ethylene system olefins;, for example, the vinyl methyl ketone, like a propylene and a butylene, the vinyl monomer like vinyl ether; like vinyl ethyl ether, vinyl ketones;; for example, the vinyl methyl ether, like a vinyl hexyl ketone, and the vinyl isobutyl ether is independent -- or two or more are used.

[0025] The bridge may be constructed over the above-mentioned styrene system polymer or the styrene system copolymer, and mixed resin is also available for it.

[0026] The compound which mainly has the double bond in which two or more polymerizations are possible as a cross linking agent of binding resin can be used. For example, carboxylate which has two double bonds like ethylene glucohol dimethacrylate, aromatic series divinyl compound; for example, the ethylene glucohol diacrylate, like a divinylbenzene and divinyl naphthalene, and 1,3-butandiol dimethacrylate; compound; which has divinyl compound [ of a divinyl aniline, the divinyl ether, a divinyl sulfide, and a divinyl sulfone ]; and three or more vinyl groups is used as independent or mixture.

[0027] In this invention, the molecular weight distribution of the chromatogram by GPC of a toner are measured the following condition.

[0028] That is, in a 40-degree C heat chamber, a column is stabilized, as a solvent, about 100microl impregnation of a sink and the THF sample solution is carried out, and THF (tetrahydrofuran) is measured by the rate of flow 1ml/m in the column in this temperature. In the molecular weight measurement of a sample, the molecular weight distribution which a sample has was computed from the relation of the opposite numeric value of a calibration curve and the number of counts which were created by several sorts of mono dispersion polystyrene standard samples. As a standard polystyrene sample for calibration-curve creation, the molecular weight by the TOSOH CORP. make or Showa Denko K.K. is 102-107, for example. It is appropriate to use the standard polystyrene sample of about at least ten points using what is extent. Moreover, RI (refractive index) detector is used for a detector. In addition, as a column, are good to combine two or more commercial polystyrene gel columns. For example, shodex by Showa Denko K.K. GPC The combination of KF-801, and 802, 803, 804 and 805,806,807,800P, TSKgelG1000H (HXL) by TOSOH CORP., G2000H (HXL), The combination of G3000H (HXL), G4000H (HXL), G5000H (HXL), G6000H (HXL), G7000H (HXL), and TSKguardcolumn can be mentioned.

[0029] Moreover, a sample is the following, and is made and produced.

[0030] After paying a sample into THF and leaving it for several hours, it shakes enough, and THF is mixed well (until the coalescence object of a sample is lost), and it puts for further 12 hours or more. It is made for the neglect time amount to the inside of THF to turn into 24 hours or more at this time. Then, let what passed the sample processing filter (pore size: 0.45-0.5 micrometers H-25-5, for example, a my SHORI disk, the TOSOH CORP. make, made in EKIKURO disk 25CR germane Science Japan, etc. can be used) be the sample of GPC. Moreover, sample concentration is adjusted so that a resinous principle may become in ml and 0.5-5mg /.

[0031] Moreover, it is desirable to also make the following waxes contain in a toner from the point of improvement in the mold-release characteristic from the fixing member at the time of fixing and improvement in fixable.

[0032] Oxide, a block copolymerization object with a vinyl system monomer, and a graft denaturation object are included in a derivative with paraffin wax and its derivative, a montan wax and its derivative, a micro crystallin wax and its derivative, the Fischer Tropsch wax and its derivative, a polyolefine wax and its derivative, carnauba wax, its derivative, etc. In addition, alcohol, a fatty acid, an acid amide, ester, a ketone, hardening castor oil and its derivative, a vegetable system wax, an animal system wax, a mineral system wax, a PETORO lactam, etc. can be used.

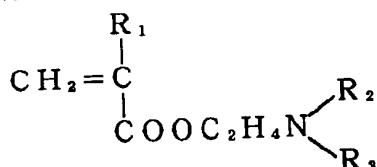
[0033] The wax obtained from the synthetic hydrocarbon which hydrogenates residue on distillation of the hydrocarbon obtained using a catalyst or these, and is obtained from the synthesis gas which consists of the polyolefine of the low molecular weight which the wax used preferably especially pyrolyzes the polyolefine of the low molecular weight which carried out the polymerization of the olefin using the radical polymerization or the Ziegler catalyst under high pressure and the by-product at this time, and the polyolefine of the amount of macromolecules, and is obtained, a carbon monoxide, and hydrogen may be used, and the antioxidant may be added. Or they are alcohol, a fatty acid, an acid amide, ester, or a MONTAN system derivative. Moreover, what has removed impurities, such as a fatty acid, beforehand is desirable.

[0034] It is desirable to set to the toner of this invention, to blend or (internal) mix (externally adding) and to use an electric charge control agent for a toner particle. It is possible for the optimal loading dose control according to a development system to have been attained, especially to have stabilized the balance of particle size distribution and an electric charge further by this invention by this electric charge control agent. The denaturation object according to Nigrosine, a fatty-acid metal salt, etc. as a forward electric charge control agent; A tributyl benzyl ammonium-1-hydroxy-4-naphth sulfonic acid, The quarternary ammonium salt like tetrabutylammonium tetrafluoroborate, And onium salt and these lake pigments, triphenylmethane dye, and these lake pigments (as a lake-ized agent), such as phosphonium salt which is these analogs A \*\*\*\* tungstic acid, a \*\*\*\* molybdic acid, a \*\*\*\* tungsten molybdic acid, A tannic acid, a lauric acid, a gallic acid, a ferricyanide, and ferrocyanide are mentioned. The metal salt of a higher

fatty acid; Dibutyltin oxide, dioctyl tin oxide, JIORUGANO tin oxide [, such as dicyclohexyl tin oxide, ]; -- JIORUGANO tin borate; like dibutyltin borate, dioctyl tin borate, and dicyclohexyl tin borate -- these -- independent -- or two or more kinds can be combined and it can use. Also in these, the electric charge control agent like the Nigrosine system, quarternary ammonium salt, and a triphenylmethane color pigment is used especially preferably.  
 [0035] Furthermore, the following general formula [0036]

[Formula 2]

[一般式]



[R1 : H, CH<sub>3</sub>R2, R3 : A copolymer with the polymerization nature monomer like the styrene whose single polymer:above-mentioned the monomer expressed with alkyl group (preferably C1 - C4) which is not permuted [ a permutation or ] did, acrylic ester, and methacrylic ester can be used as a forward electric charge nature control agent. In this case, these electric charge control agents also have the operation as binding resin (all or part).

[0037] The following matter is mentioned as what controls a toner to negative electric charge nature.

[0038] For example, an organometallic complex and a chelate compound are effective and there is a metal complex of a monoazo metal complex, an acetylacetone metal complex, aromatic series hydroxycarboxylic acid, and an aromatic series dicarboxylic acid system. There are aromatic series hydroxycarboxylic acid, aromatic series monochrome, polycarboxylic acid and its metal salt, an anhydride, ester, and other phenol derivatives like a bisphenol.

[0039] As for the electric charge control agent (what does not have the operation as binding resin) mentioned above, using as the shape of a particle is desirable. In this case, specifically, the number mean particle diameter of this electric charge control agent has desirable 4 micrometers or less (3 more micrometers or less).

[0040] In case it carries out internal to a developer, as for such an electric charge control agent, it is desirable to use the 0.1-20 mass section (further 0.2 - 10 mass sections) to the binding resin 100 mass section.

[0041] In the toner of this invention, it is desirable to add silica impalpable powder because of electrification stability, development nature, a fluidity, and the improvement in endurance.

[0042] The silica impalpable powder used for this invention gives a result with a specific surface area good [ the thing within the limits 30m<sup>2</sup> / more than g (especially 50-400m<sup>2</sup> /g) ] by the nitrogen adsorption measured with the BET adsorption method. It is good 0.01 - 8 mass section and for the silica impalpable powder concerned to carry out 0.1-5 mass section use preferably to the toner 100 mass section.

[0043] As for the silica impalpable powder used for this invention, it is also desirable to be the purpose of hydrophobing and electrification nature control, and to be processing agents, such as an organic silicon compound of a silicone varnish, various denaturation silicone varnishes, silicone oil, various denaturation silicone oil, a silane coupling agent, the silane coupling agent that has a functional group, and others, or to use various processing agents together if needed, and to be processed.

[0044] Furthermore, as other additives to a toner, for example as lubricant, Teflon powder, zinc stearate powder, polyvinylidene fluoride powder, etc. are mentioned, and polyvinylidene fluoride powder is desirable especially. Moreover, as an abrasive material, cerium oxide powder, silicon carbide powder, strontium titanate powder, etc. are mentioned, and strontium titanate powder is desirable especially. As a fluid grant agent, titanium oxide powder, aluminum oxide dust, etc. are mentioned, and a hydrophobic thing is desirable especially. As an electro-conductivity applying agent, carbon black powder, zinc oxide powder, antimony oxide powder, tin-oxide powder, etc. are mentioned. furthermore, the white particle and black particle of reversed polarity -- as a development disposition top agent -- \*\*\*\* for small quantity -- things are also made.

[0045] Moreover, it mixes with carrier powder and the toner of this invention is used, when using as a two component developer. in this case, the mixing ratio of a toner and carrier powder -- as toner concentration -- desirable -- 0.1 to 50 mass % -- more -- desirable -- 0.5 to 10 mass % -- it is three to 10 mass % still more preferably.

[0046] As a carrier which can be used for this invention, a well-known thing is usable, for example, what processed the fine particles which have the magnetism like iron powder, ferrite powder, and nickel powder, glass beads, and these front faces by fluororesin, vinyl system resin, or silicone system resin is mentioned.

[0047] Furthermore, the toner of this invention can be used also as an one component system developer as a magnetic toner which made the magnetic material contain further. In this case, a magnetic material can also serve as the role of a coloring agent. In this invention, if it considers as the magnetic material used in case a magnetic toner is constituted and carries out, an alloy and its mixture with a metal like magnetite, hematite, the ferrous-oxide; iron of a ferrite, cobalt, metals like nickel or these metals, aluminum and cobalt, copper, lead, magnesium, tin, zinc, antimony, beryllium, a bismuth, cadmium, calcium, manganese, a selenium, titanium, a tungsten, and vanadium are mentioned.

[0048] The about 0.1-0.5-micrometer thing of mean particle diameter is [ these magnetic materials ] preferably desirable 2 micrometers or less. as the amount made to contain in a toner -- the resinous principle 100 mass section -- receiving -- desirable -- the about 20 to 200 mass section -- the 40 - 150 mass section is especially preferably good.

[0049] As saturation magnetization of these magnetic materials, the thing of 10Am(s)<sup>2</sup> / kg (10 emu/g) - 150Am<sup>2</sup> / kg (150 emu/g) is still more desirable in the magnetic field of 7.95775x102 kA/m (10kOe) to 5Am<sup>2</sup>/kg(5 emu/g) -200Am<sup>2</sup>/kg (200 emu/g) and a pan.

[0050] as the residual magnetization of a magnetic material -- the magnetic field of 7.95775x102 kA/m (10kOe) -- it is -- 1Am<sup>2</sup> / kg (1

emu/g) - 100Am<sup>2</sup> / kg (100 emu/g) -- further -- the thing of 1Am<sup>2</sup> / kg (1 emu/g) - 70Am<sup>2</sup> / kg (70 emu/g) is desirable.

[0051] The magnetic properties of a magnetic material are the values measured under external magnetic field 7.95775x102 kA/m (10kOe) using "oscillating sample mold magnetometer VSM-3S-15" (Toei Industry make).

[0052] The pigment or color with arbitration suitable as a coloring agent which can be used for the toner of this invention is mentioned. As a coloring agent of a toner, there are carbon black, aniline black, acetylene black, naphthol yellow, Hansa yellow, a

rhodamine lake, an alizarin lake, red ochre, a copper phthalocyanine blue, and indanthrene blue, for example as a pigment. these maintain the optical density of a fixing image -- the need -- sufficient amount uses -- having -- desirable -- the resin 100 mass section - receiving -- 0.1 - 20 mass section -- the addition of 0.2 - 10 mass section is more preferably good.

[0053] Furthermore, a color is used for the same purpose. for example, azo dye, anthraquinone dye, xanthenes dye, and methine dye -- it is -- these -- desirable -- the resin 100 mass section -- receiving -- 0.1 - 20 mass section -- the addition of 0.3 - 10 mass section is more preferably good.

[0054] In order to produce the toner for electrostatic-charge image development of this invention The pigment as binding resin and a coloring agent or a color, thermoplastic elastomer, and the need are accepted. The wax which are other toner constituents, a metal salt or a metal complex, a magnetic material, After mixing an electric charge control agent and other additives enough with a Henschel mixer and the mixer like a ball mill, a heating roller, Can carry out melting kneading using the heat kneading machine like a kneader and an extruder, resin is made to be able to dissolve mutually, after [ cooling solidification ] grinding and a classification can be performed, and the toner of this invention can be obtained.

[0055] Furthermore, if needed, a desired additive can be enough mixed with the mixer like a Henschel mixer, and the toner for electrostatic-charge image development concerning this invention can be obtained.

[0056] [Example] Hereafter, although a concrete example explains this invention, this invention is not limited to these at all.

[0057]

[The example of manufacture of binding resin]  
Styrene 80 mass sections butyl acrylate 20 mass sections 2, 2-bis(4 and 4-G t-butylperoxycyclohexyl) propane Polymer A was obtained by carrying out the suspension polymerization of the 0.2 mass sections above-mentioned compound.

[0058] Styrene 82 mass sections butyl acrylate 18 mass sections di-t-butyl peroxide Polymer B was obtained by the solution polymerization method which used the xylene as the solvent for the 2 mass sections above-mentioned compound, solution mixing of Polymer A and the polymer B was carried out with the mass ratio of 30:70, and the binding resin 1 of styrene resin was obtained.

[0059] This binding resin 1 was Mw=282,000 and Tg=60 degree C.

[0060] [Example 1]

Binding resin 1 100 mass sections nitril butadiene rubber (JSR-NBR by Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.) Eight mass sections magnetite 80 mass sections Nigrosine Two mass sections low molecular weight polypropylene After mixing the raw material of 2 mass sections above with a Henschel mixer, melting kneading was carried out with the 2 shaft kneading extruder set as 150 degrees C. It pulverized with the grinder using a jet stream after cooling a kneading object, and classified using the pneumatic elutriation machine, and the classification article 1 with a mass pitch diameter of 8 micrometers was obtained. To this classification article 1:100 mass section, externally adding mixing of the hydrophobic processing silica was carried out by 0.8 mass section Henschel KIMISA, and the toner 1 was obtained. The GPC measurement result of this toner 1 had the peak in 11,000 and 580,000, and 10,000 or less component was 35%.

[0061] The grinding particle size distribution in the pulverizing process in the manufacture process of the classification article 1 were investigated. The amount of fines after pulverizing of the classification article 1 is 50.1% comparatively (number pitch diameter of 4 micrometers or less), and it turned out that it is ground efficiently without overgrinding.

[0062] Next, when the commercial electrophotography copying machine NP6030 (Canon, Inc. make) was filled up with this toner 1, the fixing temperature in a heating roller fixing assembly was set as 200 degrees C and the 10,000-sheet continuation copy was performed, it did not generate but the offset phenomenon was understood that stable heat fixing is possible. Moreover, it turned out that the particle size distribution of the toner near [ after continuation copy termination and in a development counter ] the development sleeve do not have the particle size distribution of the toner before continuation copy initiation, and change, and it has from this the reinforcement stabilized also to mechanical shocks, such as churning, in the development counter.

[0063] In the [example 2] example 1, the classification article 2 and the toner 2 were obtained like the example 1 except changing the nitril butadiene rubber 8 mass section into the thermoplastic-elastomer-polyester (GURIRAKKUSU E-500 by Dainippon Ink & Chemicals, Inc.) 3 mass section. The GPC measurement result of this toner 2 had the peak in 11,000 and 580,000, and 10,000 or less component was 35%.

[0064] The grinding particle size distribution in the pulverizing process in the manufacture process of the classification article 2 were investigated. The amount of fines after pulverizing of the classification article 2 is 53.5% comparatively (number pitch diameter of 4 micrometers or less), and it turned out that it is ground efficiently without overgrinding.

[0065] Next, when the 10,000-sheet continuation copy was performed like the example 1 using this toner 2, it did not generate but the offset phenomenon was understood that stable heat fixing is possible. Moreover, it turned out that the particle size distribution of the toner near the development sleeve after continuation copy termination and in a development counter do not have the toner particle size distribution before continuation copy initiation, and change, and it has from this the reinforcement stabilized also to mechanical shocks, such as churning, in the development counter.

[0066] In the [example 3] example 1, the classification article 3 and the toner 3 were obtained like the example 1 except changing the nitril butadiene rubber 8 mass section into the polyamide elastomer (die amide by die cel Huels - PAE) 10 mass section. The GPC measurement result of this toner 3 had the peak in 11,000 and 580,000, and 10,000 or less component was 35%.

[0067] The grinding particle size distribution in the pulverizing process in the manufacture process of the classification article 3 were investigated. The amount of fines after pulverizing of the classification article 3 is 49.9% comparatively (number pitch diameter of 4 micrometers or less), and it turned out that it is ground efficiently without overgrinding.

[0068] Next, when the 10,000-sheet continuation copy was performed like the example 1 using this toner 3, it did not generate but the offset phenomenon was understood that stable heat fixing is possible. Moreover, it turned out that the particle size distribution of the toner near [ after continuation copy termination and in a development counter ] the development sleeve do not have the particle size distribution of the toner before continuation copy initiation, and change, and it has from this the reinforcement stabilized also to mechanical shocks, such as churning, in the development counter.

[0069] In the [example 4] example 1, the classification article 4 and the toner 4 were obtained like the example 1 except changing the nitril butadiene rubber 8 mass section into the fluorinated elastomer (DAIERU thermoplastic by Daikin Industries, LTD.) 5 mass section. The GPC measurement result of this toner had the peak in 11,000 and 580,000, and 10,000 or less component was 35%.

[0070] The grinding particle size distribution in the pulverizing process in the manufacture process of the classification article 4 were investigated. The amount of fines after pulverizing of the classification article 4 is 55.8% comparatively (number pitch diameter of 4 micrometers or less), and it turned out that it is ground efficiently without overgrinding.

[0071] Next, when the 10,000-sheet continuation copy was performed like the example 1 using this toner 4, it did not generate but the offset phenomenon was understood that stable heat fixing is possible. Moreover, it turned out that the particle size distribution of the toner near [ after continuation copy termination and in a development counter ] the development sleeve do not have the particle size distribution of the toner before continuation copy initiation, and change, and it has from this the reinforcement stabilized also to

mechanical shocks, such as churning, in the development counter.

[0072] In the [example 1 of comparison] example 1, the classification article 5 and the toner 5 were obtained like the example 1 except having not used the nitril butadiene rubber 8 mass section. The GPC measurement result of this toner 5 had the peak in 11,000 and 580,000, and 10,000 or less component was 35%.

[0073] The grinding particle size distribution in the pulverizing process in the manufacture process of the classification article 5 were investigated. The amount of fines after pulverizing of the classification article 5 is 60.2% comparatively (number pitch diameter of 4 micrometers or less), it was liable to overgrinding clearly, and the efficiency of comminution was bad and, as a result, classification yield also fell remarkably.

[0074] Next, when the 10,000-sheet continuation copy was performed like the example 1 using this toner 5, the offset phenomenon occurred in some copy images, and the fixable fall was looked at by coincidence. It took for on the other hand advancing a continuation copy, image concentration fell, the inclination which a fogging increases was seen, and that electrophotographic properties are checked heard. This cause was considered to be the increment in the fines component by destruction of the toner in the inside of a development counter, and, as for the particle size distribution of the toner near [ in the fact and the development counter after continuation copy termination ] the development sleeve, distribution of the amount of fines was large a little as compared with the particle size distribution of the toner before continuation copy initiation. This showed that a toner 5 was easy to be destroyed in a development counter to mechanical strengths, such as churning.

[0075] [Effect of the Invention] The toner of this invention is having specific particle size distribution and containing thermoplastic elastomer, brittleness is improved and the non-generated range of fixing offset is expanded. While the overgrinding of a toner particle is controlled and productivity improves in the pulverizing process of toner manufacture by this, in an actual development process, the mechanical-proof destruction nature of the toner in the inside of a development counter can improve, and can maintain outstanding electrophotographic properties.

[0076] Moreover, since viscosity required for fixing in a fixing temperature field is fully acquired and the elasticity in a melting condition is also acquired, fixing offset is prevented and expansion of a fixing temperature field is achieved.

---

[Translation done.]

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-073959  
(43)Date of publication of application : 17.03.1998

(51)Int.Cl. G03G 9/087  
G03G 9/08

(21)Application number : 08-246917  
(22)Date of filing : 30.08.1996

(71)Applicant : CANON INC  
(72)Inventor : FUJIMOTO MASAMI  
KONUMA TSUTOMU  
SHINBA MICHYOSHI  
FUJIKAWA HIROYUKI  
TANIGAWA HIROHIDE

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To extend the temperature range causing no offset phenomenon by containing a thermoplastic elastomer, and also containing a component having a specified molecular weight or less by the molecular weight distribution measured by GPC of THF soluble content of toner in a specified value or more.

**SOLUTION:** This electrostatic image developing toner contains at least a binder resin, a coloring agent, and a thermoplastic elastomer, and it also contains 25% or more of a component having a molecular weight of 10,000 or less in the molecular weight distribution measured by GPC of THF soluble content. The content of the thermoplastic elastomer is preferably 0.1-30 parts by mass to 100 parts by mass of the binder resin, and more preferably 0.1-10 parts by mass. Namely, this toner has the specified particle size distribution and contains the thermoplastic elastomer, whereby bristleness is improved, and the non-generating range of fixing offset can be extended.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.06.2000  
[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.02.2004  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-73959

(43) 公開日 平成10年(1998)3月17日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 G 9/087  
9/08

識別記号 庁内整理番号

F I  
G 0 3 G 9/08

技術表示箇所

3 2 1  
3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-246917

(22) 出願日 平成8年(1996)8月30日

(71) 出願人 000001007  
キヤノン株式会社  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
(72) 発明者 藤本 雅己  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72) 発明者 小沼 努  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(72) 発明者 棟葉 理可  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内  
(74) 代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)  
最終頁に続ぐ

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【課題】 静電荷像現像用トナーにおいて、現像器中に  
おける微粒子トナーの発生を抑え、且つ、オフセット現  
象が発生しない温度範囲を広げる。

【解決手段】 熱可塑性エラストマーを含有させてトナ  
ー粒子に弹性を付与すると同時に、T H F 可溶分のG P  
Cにより測定される分子量分布において、分子量10,  
000以下の成分を25%以上とする。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤、及び熱可塑性エラストマーを含有し、THF可溶分のGPCにより測定される分子量分布において、分子量10,000以下の成分を25%以上含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 上記熱可塑性エラストマーが、フッ素系エラストマー、シリコーン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ニトリルブタジエン系エラストマー、ポリエチレン系エラストマー、ポリアミド系エラストマーから選ばれる、少なくとも1つのエラストマーを含有することを特徴とする請求項1記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 上記熱可塑性エラストマーを、結着樹脂100質量部に対し0.1~30質量部用いることを特徴とする請求項1又は2記載の静電荷像現像用トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法等に用いられる静電荷像現像用トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 トナー製造工程中に粉碎工程を含むトナーにおいて、所望のトナー粒度分布を得るために、微粉碎及び分級工程が重要である。

【0003】 この場合、生産性を考慮すれば、微粉碎工程においてできるだけ無駄なく微粉碎物を得る必要がある。例えば、過粉碎により微粉成分が増大すれば、分級収率の低下を招き、生産性に直接的な悪影響を及ぼす。従って、所望のトナー粒度分布に対して、いかに過不足なく微粉碎できるかということが重要な問題になる。

【0004】 この問題に対して、従来から数々の製造装置や粉碎法が発案されてきたが、用いられる結着樹脂や組み合わせて用いられるワックス、或いは磁性体など諸原料の違いや含有量により、トナーの微粉碎特性は大きく変化するため、過不足なく微粉碎するには今なお問題を残している。

【0005】 また、従来のトナーを用いて長期に渡り現像を繰り返した場合、トナーが持つ脆さゆえに現像器中における攪拌によってトナーが徐々に破壊され、その結果生じた微粒子状のトナーが帯電障害や、さらには諸部材への融着等を引き起こし、電子写真特性の著しい劣化を招くこともあった。

【0006】 一方、従来のトナーにより現像されて得られるトナー像は、転写紙等に定着される必要があり、その定着法としては加熱定着法が広く採用されている。そのうち、特に加熱ローラー定着器による定着法は、接触型の定着法であるため熱効率が高く、比較的低温の熱源によっても確実にトナー像を定着させることができ、且つ転写紙の紙詰まりが発生した場合においても発火の危険が極めて少ない点で好ましい。

【0007】 このように加熱ローラーの如く加熱体を転写紙に接触させることによりトナー画像を定着させる場合には、加熱体にトナーの一部が付着して後続の画像部分を汚してしまうオフセット現象が発生するおそれがある。このオフセット現象は、加熱によって溶融したトナーの粘弾性が適当でなく、過大或いは過小の時に発生する現象である。従って、オフセット現象が発生しない温度範囲は、トナーの主成分の一つである結着樹脂の種類及び含有成分の種類や含有量によって左右される。

【0008】 この問題に対して、従来技術として、結着樹脂に低分子量成分を導入する方法が発案されているが、この方法によれば、オフセット現象が発生しない温度範囲を拡大できるが、同時にトナーの脆さを増長してしまい、その結果、微粉碎工程での過粉碎を招き、また、現像器中の攪拌による破壊を容易にしてしまうという問題を含んでいた。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上述の問題点を解決した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0010】 即ち、本発明の目的は、トナーの持つ脆性を改善することにより、微粉碎工程におけるトナーの過粉碎を防止し、さらには現像器中における攪拌によるトナーの破壊を防ぎ、その結果、トナー生産性を向上させると同時に、長期に渡り現像を繰り返した場合においても現像器中に微粒子状のトナーの発生を抑え、良好な電子写真特性を維持できる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0011】 さらに、本発明の目的は、現像により形成されたトナー像を通常の加熱ローラー定着器によって転写紙に定着させる場合においても、オフセット現象が発生しない温度範囲を広くすることができる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明の静電荷像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂、着色剤、及び熱可塑性エラストマーを含有し、THF可溶分のGPCにより測定される分子量分布において、分子量10,000以下の成分を25%以上含有することを特徴とする。

## 【0013】

【発明の実施の形態】 本発明は、上記の構成を採ることにより、トナーの脆性を改善し、耐衝撃性に優れたトナーと共に、微粉碎工程での過粉碎を抑制することができ、さらに、現像により形成されたトナー像を通常の加熱ローラー定着器によって転写紙に定着させる場合においても、オフセット現象が発生しない温度範囲を広くすることができるものである。

【0014】 本発明のトナーに用いられる熱可塑性エラストマーとしては、ポリブタジエン系エラストマー、フッ素系エラストマー、シリコーン系エラストマー、ウレ

3

タン系エラストマー、イソブレン系エラストマー、ニト  
リルブタジエン系エラストマー、クロロブレン系エラ  
ストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エ  
ラストマーが用いられ、その中でも特に、フッ素系エラ  
ストマー、シリコーン系エラストマー、ウレタン系エラ  
ストマー、ニトリルブタジエン系エラストマー、ポリエ  
ステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマーが好  
ましい。

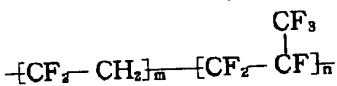
\* 【0015】また、本発明では、次の構造式で表わされ  
る構造を基本構造とするエラストマーも用いられる。  
尚、構造式中のn、m、lは任意の正の整数である。R  
fは少なくとも1個以上のフッ素原子を有するアルキル  
基を示す。

【0016】

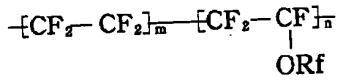
【化1】

\*

①

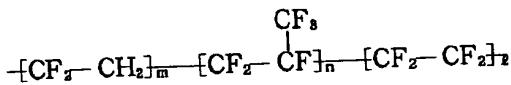


②

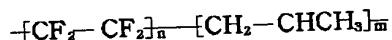


ORf

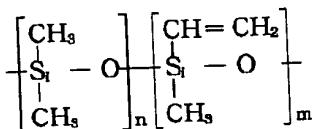
③



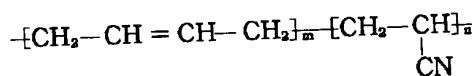
④



⑤

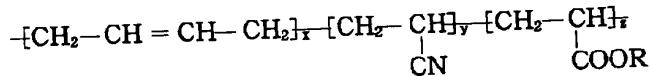


⑥



CN

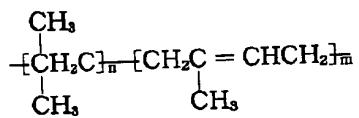
⑦



CN

COOR

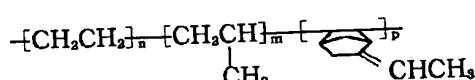
⑧

CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>

⑨



⑩

CHCH<sub>3</sub>

【0017】本発明においては、前記熱可塑性エラスト  
マーの添加により、トナー微粉碎工程におけるトナーの  
過粉碎が防止され、さらには現像器中における攪拌によ

るトナーの破壊が防止されることによって、トナー生産  
性が向上し、同時に、長期に渡り現像を繰り返した場合  
においても、現像器中における微粒子状のトナーの発生

が抑えられ、良好な電子写真特性が維持される。これは該熱可塑性エラストマーの添加により、トナー粒子の弾性及び韌性が増大するからであると考えられる。

【0018】また、本発明のトナーは、前記熱可塑性エラストマーを含有すると同時に、該トナーのTHF可溶分のGPCにより測定される分子量分布で、分子量10,000以下の成分を25%以上含有することにより、現像により形成されたトナー像を通常の加熱ローラー一定着器によって転写紙に定着させる場合においても、オフセット現象が発生しない温度範囲を広くすることができます。これは、上記構成を探ることにより、定着時にトナーの溶融粘度が低下し、且つ同時に弾性を持ち合わせていることによるものと考えられる。

【0019】本発明のトナーに用いられる熱可塑性エラストマーの含有量は、結着樹脂100質量部に対し0.1~30質量部が好ましく、さらに好ましくは0.1~20質量部、望ましくは0.1~10質量部である。

【0020】該熱可塑性エラストマーの含有量が30質量部より多い場合、トナー粒子の韌性が過大となり、トナー粉碎及び微粉碎工程において、膨大な粉碎エネルギーが必要となり、生産性の低下を招いてしまうため好ましくない。

【0021】また、該トナーのTHF可溶分のGPCによる分子量分布において10,000以下の成分が25%未満の場合、トナーの溶融粘度が十分低下せず、定着性の劣化を招いてしまうため好ましくない。

【0022】本発明のトナーに使用される結着樹脂としては、下記の結着樹脂を使用することができる。

【0023】例えば、ポリスチレン、ポリ- $\alpha$ -クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン- $\alpha$ -クロロスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；さらにはポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニール、シリコーン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラール、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂が使用できる。好ましい結着樹脂としては、スチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂が挙げられる。

【0024】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体；例えば、マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体；例えば塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類；例えばエチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン類；例えばビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン類；例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類；の如きビニル单量体が单独もしくは2つ以上用いられる。

【0025】上記スチレン系重合体またはスチレン系共重合体は架橋されていても良く、混合樹脂でも構わない。

【0026】結着樹脂の架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いることができる。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；例えばエチレングルコールジアクリレート、エチレングルコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートの如き二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンのジビニル化合物；及び3個以上のビニル基を有する化合物；が单独もしくは混合物として用いられる。

【0027】本発明において、トナーのGPCによるクロマトグラムの分子量分布は次の条件で測定される。

【0028】即ち、40°Cのヒートチャンバ中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに、溶媒としてTHF(テトラヒドロフラン)を毎分1mlの流速で流し、THF試料溶液を約100μl注入して測定する。

試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の单分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数值とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製或いは昭和電工社製の分子量が10<sup>2</sup>~10<sup>7</sup>程度のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。また、検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。尚カラムとしては、市販のポリスチレンジェルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex G

50 PC KF-801, 802, 803, 804, 80

5, 806, 807, 800Pの組み合わせや、東ソー社製のTSK gel G1000H ( $H_{xL}$ )、G2000H ( $H_{xL}$ )、G3000H ( $H_{xL}$ )、G4000H ( $H_{xL}$ )、G5000H ( $H_{xL}$ )、G6000H ( $H_{xL}$ )、G7000H ( $H_{xL}$ )、TSK guard column の組み合わせを挙げることができる。

【0029】また、試料は以下のようにして作製する。

【0030】試料をTHF中に入れ、数時間放置した後、十分振とうしTHFと良く混ぜ（試料の合一体がなくなるまで）、さらに12時間以上静置する。この時THF中への放置時間が24時間以上となるようする。その後、サンプル処理フィルター（ボアサイズ：0.45～0.5 μm、例えばマイショリディスクH-25-5、東ソー社製、エキクロディスク25CR ゲルマンサイエンス ジャパン社製などが利用できる）を通過させたものを、GPCの試料とする。また試料濃度は、樹脂成分が0.5～5 mg/mlとなるように調整する。

【0031】また、定着時の定着部材からの離型性の向上、定着性の向上の点から、次のようなワックス類をトナー中に含有させることも好ましい。

【0032】バラフィンワックス及びその誘導体、モンタンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシャートロブッシュワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体などで、誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのプロック共重合物、グラフト変性物を含む。その他、アルコール、脂肪酸、酸アミド、エステル、ケトン、硬化ひまし油及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクタム等も利用できる。

【0033】中でも好ましく用いられるワックスは、オレフィンを高圧下でラジカル重合或いはチーグラー触媒を用いて重合した低分子量のポリオレフィン及びこの時の副生成物、高分子量のポリオレフィンを熱分解して得られる低分子量のポリオレフィン、一酸化炭素、水素からなる合成ガスから触媒を用いて得られる炭化水素の蒸留残分、或いはこれらを水素添加して得られる合成炭化水素などから得られるワックスが用いられ、酸化防止剤が添加されていても良い。或いは、アルコール、脂肪酸、酸アミド、エステル或いは、モンタン系誘導体である。また、脂肪酸等の不純物を予め除去してあるものも好ましい。

【0034】本発明のトナーにおいては、荷電制御剤をトナー粒子に配合（内添）、又は混合（外添）して用いることが好ましい。該荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電とのバランスをさらに安定化したものとすることが可能である。正荷電制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；ト

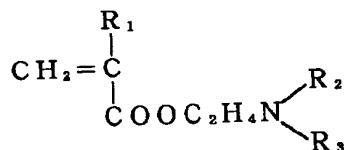
リブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレートの如き四級アンモニウム塩、及びこれらの類似体であるホスホニウム塩等のオニウム塩及びこれらのレーキ顔料、トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料（レーキ化剤としては、りんタンクスデン酸、りんモリブデン酸、りんタンクスデンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアノ化物、フェロシアノ化物が挙げられる）、高級脂肪酸の金属塩；ジブチルスズオキサイド、ジオクチルスズオキサイド、ジシクロヘキシルスズオキサイドなどのジオルガノスズオキサイド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類；これらの単独或いは2種類以上組み合わせて用いることができる。これらの中でも、ニグロシン系、四級アンモニウム塩、トリフェニルメタン顔料の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。

【0035】さらに、下記一般式

【0036】

【化2】

【一般式】



[ $R_1$  : H,  $\text{CH}_3$ ,  
 $R_2$ 、 $R_3$  : 置換又は未置換のアルキル基（好ましくは  
 $C_1 \sim C_4$ ）]で表わされるモノマーの単重合体：前述したスチレン、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチルの如き重合性モノマーとの共重合体を正荷電性制御剤として用いることができる。この場合、これらの荷電制御剤は結着樹脂（の全部又は一部）としての作用をも有する。

【0037】トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質が挙げられる。

【0038】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効であり、モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ジカルボン酸系の金属錯体がある。他には、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類がある。

【0039】上述した荷電制御剤（結着樹脂としての作用を有さないもの）は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具体的には、4 μm以下（さらには3 μm以下）が好ましい。

【0040】現像剤に内添する際、このような荷電制御

剤は、結着樹脂100質量部に対して0.1~20質量部(さらには0.2~10質量部)用いることが好ましい。

【0041】本発明のトナーにおいては、帯電安定性、現像性、流動性、耐久性向上のため、シリカ微粉末を添加することが好ましい。

【0042】本発明に用いられるシリカ微粉末は、 BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上(特に $50\sim400\text{ m}^2/\text{g}$ )の範囲内のものが良好な結果を与える。当該シリカ微粉末はトナー100質量部に対して0.01~8質量部、好ましくは0.1~5質量部使用するのが良い。

【0043】本発明に用いられるシリカ微粉末は、必要に応じ、疎水化、帯電性コントロールの目的で、シリコーンワニス、各種変性シリコーンワニス、シリコーンオイル、各種変性シリコーンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機ケイ素化合物等の処理剤で、或いは種々の処理剤を併用して処理されていることも好ましい。

【0044】さらに、トナーへの他の添加剤としては、例えば滑剤としては、テフロン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末等が挙げられ、中でもポリフッ化ビニリデン粉末が好ましい。また研磨剤としては、酸化セリウム粉末、炭化ケイ素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末等が挙げられ、中でもチタン酸ストロンチウム粉末が好ましい。流動性付与剤としては、酸化チタン粉末、酸化アルミニウム粉末等が挙げられ、中でも疎水性のものが好ましい。導電性付与剤としては、カーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化アンチモン粉末、酸化スズ粉末等が挙げられる。またさらに、逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0045】また、本発明のトナーは、二成分現像剤として用いる場合には、キャリア粉と混合して用いられる。この場合には、トナーとキャリア粉との混合比はトナー濃度として好ましくは、0.1~50質量%、より好ましくは0.5~10質量%、さらに好ましくは3~10質量%である。

【0046】本発明に使用し得るキャリアとしては、公知のものが使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉の如き磁性を有する粉体、ガラスピース及びこれらの表面をフッ素系樹脂、ビニル系樹脂或いはシリコーン系樹脂で処理したものが挙げられる。

【0047】さらに本発明のトナーは、さらに磁性材料を含有させた磁性トナーとして一成分系現像剤としても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割を兼ねることもできる。本発明において、磁性トナーを構成する際に用いる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属とアルミニウム、コバ

ルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物が挙げられる。

【0048】これらの磁性材料は、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.1~0.5μm程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては、樹脂成分100質量部に対し、好ましくは約20~200質量部、特に好ましくは40~150質量部が良い。

【0049】さらにこれらの磁性材料の、飽和磁化としては、 $7.95775\times10^3\text{ kA/m}$ (10kOe)の磁場で、 $5\text{ Am}^2/\text{kg}$ (5emu/g)~200A m<sup>2</sup>/kg(200emu/g)、さらには $10\text{ Am}^2/\text{kg}$ (10emu/g)~150Am<sup>2</sup>/kg(150emu/g)のものが好ましい。

【0050】磁性材料の残留磁化としては、 $7.95775\times10^3\text{ kA/m}$ (10kOe)の磁場で、 $1\text{ Am}^2/\text{kg}$ (1emu/g)~100Am<sup>2</sup>/kg(100emu/g)、さらには $1\text{ Am}^2/\text{kg}$ (1emu/g)~70Am<sup>2</sup>/kg(70emu/g)のものが好ましい。

【0051】磁性材料の磁気特性は、「振動試料型磁力計VSM-3S-15」(東英工業(株)製)を用いて、外部磁場 $7.95775\times10^3\text{ kA/m}$ (10kOe)の下で測定した値である。

【0052】本発明のトナーに使用し得る着色剤としては、任意の適当な顔料又は染料が挙げられる。トナーの着色剤としては、例えば顔料としてカーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフトールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアンブルー、インダンスレンブルーがある。これらは定着画像の光学濃度を維持するのに必要充分な量が用いられ、好ましくは樹脂100質量部に対し、0.1~20質量部、より好ましくは0.2~10質量部の添加量が良い。

【0053】さらに、同様の目的で染料が用いられる。例えばアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチソ系染料があり、これらは好ましくは樹脂100質量部に対し、0.1~20質量部、より好ましくは0.3~10質量部の添加量が良い。

【0054】本発明の静電荷像現像用トナーを作製するには、結着樹脂、着色剤としての顔料又は染料、熱可塑性エラストマー、及び必要に応じて、他のトナー構成成分であるワックス、金属塩ないし金属錯体、磁性材料、荷電制御剤、その他の添加剤を、ヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて溶融混練して樹脂類を互いに相溶せしめ、冷却固化後粉碎及び分級を行って本発明のトナーを得ることができる。

【0055】またさらに必要に応じ、所望の添加剤をヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、本発明にかかる静電荷像現像用トナーを得ることができる。

【0056】\*

## [結着樹脂の製造例]

スチレン	80質量部
ブチルアクリレート	20質量部
2, 2-ビス(4, 4-ジ- <i>t</i> -ブチルバーオキシシクロヘキシル) プロパン	0.2質量部

上記化合物を懸濁重合することにより重合体Aを得た。

\* 【実施例】以下、具体的実施例によって本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0057】\*

【0058】

スチレン	82質量部
ブチルアクリレート	18質量部
ジ- <i>t</i> -ブチルバーオキサイド	2質量部

上記化合物を、キシレンを溶媒とした溶液重合法により※

結着樹脂1	100質量部
ニトリルブタジエンゴム(日本合成ゴム社製J S R - N B R)	8質量部
マグネタイト	80質量部
ニグロシン	2質量部
低分子量ポリプロピレン	2質量部

上記の原材料をヘンシェルミキサーで混合した後、150°Cに設定した二軸混練押出し機によって溶融混練した。混練物を冷却後、ジェット気流を用いた粉碎機によって微粉碎し、風力分級機を用いて分級し、質量平均径8 μmの分級品1を得た。この分級品1:100質量部に対し、疎水性処理シリカを0.8質量部ヘンシェルミキサーにより外添混合し、トナー1を得た。このトナー1のGPC測定結果は、11,000と580,000にピークを有し、10,000以下の成分が35%であった。

【0061】分級品1の製造過程における、微粉碎工程での粉碎粒度分布を調べた。分級品1の微粉碎後の微粉量の割合(個数平均径4 μm以下)は、50.1%であり、過粉碎なく効率よく粉碎されていることがわかった。

【0062】次に、このトナー1を、市販の電子写真複写機NP6030(キャノン社製)に充填し、加熱ローラー定着器における定着温度を200°Cに設定して10,000枚連続コピーを行ったところ、オフセット現象は発生せず、安定した熱定着が可能であることがわかった。また、連続コピー終了後、現像器中の現像スリープ近傍トナーの粒度分布は、連続コピー開始前のトナーの粒度分布と変化がなく、このことから、現像器中ににおいて、攪拌等の機械的衝撃に対しても安定した強度を有することがわかった。

【0063】【実施例2】実施例1において、ニトリルブタジエンゴム8質量部をポリエステル系熱可塑性エラストマー(大日本インキ化学工業社製グリラックスE-500)3質量部に変更する以外は、実施例1と同様にして分級品2及びトナー2を得た。このトナー2のGPC

※ 重合体Bを得、重合体Aと重合体Bを30:70の質量比で溶液混合してスチレン系樹脂の結着樹脂1を得た。

【0059】この結着樹脂1は、Mw=282,000、Tg=60°Cであった。

【0060】【実施例1】

C測定結果は、11,000と580,000にピークを有し、10,000以下の成分が35%であった。

【0064】分級品2の製造過程における、微粉碎工程での粉碎粒度分布を調べた。分級品2の微粉碎後の微粉量の割合(個数平均径4 μm以下)は、53.5%であり、過粉碎なく効率よく粉碎されていることがわかった。

【0065】次にこのトナー2を用い、実施例1と同様にして10,000枚連続コピーを行ったところ、オフセット現象は発生せず、安定した熱定着が可能であることがわかった。また、連続コピー終了後、現像器中の現像スリープ近傍トナーの粒度分布は、連続コピー開始前のトナー粒度分布と変化がなく、このことから、現像器中ににおいて、攪拌等の機械的衝撃に対しても安定した強度を有することがわかった。

【0066】【実施例3】実施例1において、ニトリルブタジエンゴム8質量部をポリアミドエラストマー(ダイセル・ヒュルス社製ダイアミド-P A E)10質量部に変更する以外は、実施例1と同様にして、分級品3及びトナー3を得た。このトナー3のGPC測定結果は、11,000と580,000にピークを有し、10,000以下の成分が35%であった。

【0067】分級品3の製造過程における、微粉碎工程での粉碎粒度分布を調べた。分級品3の微粉碎後の微粉量の割合(個数平均径4 μm以下)は49.9%であり、過粉碎なく効率よく粉碎されていることがわかった。

【0068】次に、このトナー3を用い、実施例1と同様にして10,000枚連続コピーを行ったところ、オフセット現象は発生せず、安定した熱定着が可能である

13

ことがわかった。また、連続コピー終了後、現像器中の現像スリーブ近傍のトナーの粒度分布は、連続コピー開始前のトナーの粒度分布と変化がなく、このことから、現像器中において、攪拌等の機械的衝撃に対しても安定した強度を有することがわかった。

【0069】【実施例4】実施例1において、ニトリルブタジエンゴム8質量部をフッ素系エラストマー（ダイキン工業社製ダイエルサーモプラスチック）5質量部に変更する以外は、実施例1と同様にして、分級品4及びトナー4を得た。このトナーのGPC測定結果は、1 1, 000と580, 000にピークを有し、10, 000以下の成分が35%であった。

【0070】分級品4の製造過程における、微粉碎工程での粉碎粒度分布を調べた。分級品4の微粉碎後の微粉量の割合（個数平均径4μm以下）は55.8%であり、過粉碎なく効率よく粉碎されていることがわかった。

【0071】次に、このトナー4を用い、実施例1と同様にして10, 000枚連続コピーを行ったところ、オフセット現象は発生せず、安定した定着が可能であることがわかった。また、連続コピー終了後、現像器中の現像スリーブ近傍のトナーの粒度分布は、連続コピー開始前のトナーの粒度分布と変化がなく、このことから、現像器中において、攪拌等の機械的衝撃に対しても安定した強度を有することがわかった。

【0072】【比較例1】実施例1において、ニトリルブタジエンゴム8質量部を用いなかった以外は、実施例1と同様にして、分級品5及びトナー5を得た。このトナー5のGPC測定結果は、11, 000と580, 000にピークを有し、10, 000以下の成分が35%であった。

\* 【0073】分級品5の製造過程における、微粉碎工程での粉碎粒度分布を調べた。分級品5の微粉碎後の微粉量の割合（個数平均径4μm以下）は、60.2%であり、明らかに過粉碎ぎみであり、粉碎効率が悪く、その結果分級収率も著しく低下した。

【0074】次に、このトナー5を用い、実施例1と同様にして10, 000枚連続コピーを行ったところ、コピー画像の一部にオフセット現象が発生し、同時に定着性の低下が見られた。一方、連続コピーを進めるに連れて、画像濃度が低下し、かぶりが増加していく傾向が見られ、電子写真特性が阻害されていることが伺われた。この原因は、現像器中のトナーの破壊による微粉成分の増加と考えられ、事実、連続コピー終了後の現像器中の現像スリーブ近傍のトナーの粒度分布は、連続コピー開始前のトナーの粒度分布と比較し、若干微粉量の分布が大きくなっていた。このことから、トナー5は現像器中において、攪拌等の機械的強度に対して、破壊されやすいことがわかった。

## 【0075】

20 【発明の効果】本発明のトナーは、特定の粒度分布を有し且つ熱可塑性エラストマーを含有することで、脆性が改善され、定着オフセットの未発生範囲が拡大されている。これにより、トナー製造の微粉碎工程において、トナー粒子の過粉碎が抑制され、生産性が向上されると同時に、実際の現像プロセスにおいて、現像器中のトナーの耐機械的破壊性が向上し、優れた電子写真特性を維持することができる。

【0076】また、定着温度領域での定着に必要な粘性が充分に得られ、且つ、溶融状態での弾性も得られるため、定着オフセットが防止され、定着温度領域の拡大が図られるものである。

\* 図られるものである。

## フロントページの続き

(72)発明者 藤川 博之  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72)発明者 谷川 博英  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内